

**Barium sulphate powder coated with organic material.**

**Patent number:** EP0041614  
**Publication date:** 1981-12-16  
**Inventor:** PODSZUN WOLFGANG DR; RITTER HELMUT DR;  
WALKOWIAK MICHAEL DR  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C09C1/02; C09C3/10; A61K6/06; A61F1/00  
- **european:** A61K6/083D, C08K9/10, C09C1/02F, C09C3/10,  
A61L24/00R4K  
**Application number:** EP19810103431 19810506  
**Priority number(s):** DE19803018966 19800517

**Also published as:**

JP57007827 (A)  
DE3018966 (A1)  
EP0041614 (B1)

**Cited documents:**

DE1592903  
US4124562  
GB1278413

**Abstract of EP0041614**

1. A BaSO<sub>4</sub> powder modified with organic polymers, characterized in that the surface of the BaSO<sub>4</sub> material is homogeneously coated with a water-soluble copolymer of see diagramm : EP0041614,P6,F1 and, optionally, see diagramm : EP0041614,P6,F2 wherein the symbols R1 independently of one another denote hydrogen or methyl, R\*\*2 denotes alkyl or cycloalkyl with 1 to 10 C atoms or hydroxyalkyl with 2 to 4 C atoms, R\*\*3 denotes alkyl with 1 to 5 C atoms, sulphonate, acetate, acetamide, nitrile, carboxamide or phenyl and X denotes Na, K or Ba, the acid number of the copolymer being 60 to 350, preferably 120 to 260, the molecular weight being 1,000 to 100,000, preferably 5,000 to 30,000 and the quantity of the covering polymer layer being 0.1 to 5 % weight, preferably 0.5 to 2 % by weight, based on the coated material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 81103431.3

⑱ Anmeldetag: 06.05.81

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 C 1/02**  
**C 09 C 3/10, A 61 K 6/06**  
**A 61 F 1/00**

③① Priorität: 17.05.80 DE 3018966

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.12.81 Patentblatt 81/50

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: BAYER AG  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: Ritter, Helmut, Dr.  
Bodelschwinghstrasse 16  
D-4150 Krefeld 1(DE)

⑦② Erfinder: Walkowiak, Michael, Dr.  
Albertus-Magnus-Strasse 10  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr.  
Wolfskaul 4  
D-5000 Koeln 80(DE)

⑤④ Mit organischem Material beschichtetes Bariumsulfat-Pulver.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein mit organischen Polymeren modifiziertes BaSO<sub>4</sub>-Pulver, wobei die Oberfläche des feinpulvrigen BaSO<sub>4</sub>-Materials in homogener Weise mit einem bestimmten Polymeren in homogener Weise belegt ist. Die Menge an polymerer Deckschicht beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertigbeschichtete Pulver.

**EP 0 041 614 A1**

Es ist bereits bekannt, daß durch Silanisierung oder auch durch organische Beschichtung von anorganischen Füllstoffen oder Pigmenten gewisse Verbesserungen bei der Einarbeitung in Kunststoffe oder Harzsysteme erzielt werden können [DOS 2 347 423].

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die dort beschriebenen Verfahren bzw. die verwendeten Beschichtungssubstanzen Füllstoffe liefern, die bei einer Verwendung in Zahnfüllmassen oder Knochenzementen den hohen Anforderungen hinsichtlich minimaler Toxizität, extremer Festigkeit und Härte sowie Abrasionsbeständigkeit nicht vollständig gerecht werden.

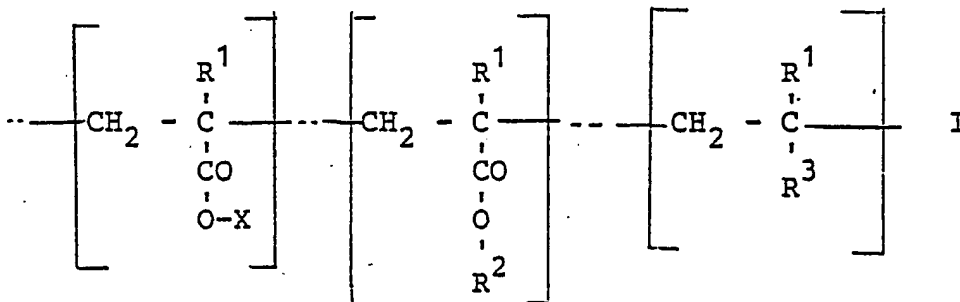
Es ist leicht einsehbar, daß nicht optimale mechanische Werte die Gebrauchsdauer bzw. Belastbarkeit von Zahnfüllmassen und Knochenzementen deutlich herabsetzen. Die Verwendung niedermolekularer Beschichtungssubstanzen kann außerdem bei Diffusion zu einer unerwünschten Belastung des Organismus führen. Das in der Praxis häufig angewendete Silanisierungsverfahren führt zwar zu einer verbesserten Benetzbarkeit des Füllstoffs, jedoch geht damit bei den  $\text{BaSO}_4$ -enthaltenden Polymerendprodukten ein Abfall der mechanischen Werte, besonders der Druckfestigkeit, einher.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung von organisch modifizierten  $\text{BaSO}_4$ -Füllstoffen mit guter Benetzbarkeit und besonders

mit einer positiven Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des gehärteten Polymersystems, wobei aufgrund der medizinischen Anwendung keinerlei niedermolekulare Komponenten, die toxisch sein können, durch Diffusion freigesetzt werden sollen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch eine homogene Beschichtung von  $\text{BaSO}_4$ -Partikeln mit geeigneten Polyacrylatsystemen eine raschere Dispergierbarkeit in medizinisch verwendbare Monomersysteme ermöglicht wird und nach der Aushärtung röntgenopaque Materialien mit verbesserten mechanischen Werten erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung sind ein mit organischen Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Oberfläche des feinpulvrigen  $\text{BaSO}_4$ -Materials in homogener Weise belegt ist mit einem Polymeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}^1$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,  
 $\text{R}^2$  Wasserstoff, Alkyl bzw. Cycloalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, Sulfonat, Acetat, Acetamid, Nitril, Carbonamid oder Phenyl und

X Na, K, NH<sub>4</sub>, Ba oder Wasserstoff bedeuten,

5 wobei die Säurezahl der Polymeren 60 bis 350, vorzugsweise 120 bis 260 beträgt und

die Menge an Polymerdeckschicht beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fertigbeschichtete Material.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerbeschichtung von BaSO<sub>4</sub>-Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres gemäß Formel I in Wasser durch Neutralisieren mit einer Base löst oder in einen stark gequollenen Zustand überführt und anschließend einer Dispersion aus BaSO<sub>4</sub>-  
15 Pulver in Wasser unter Rühren zugibt, absaugt, gegebenenfalls wäscht und schließlich trocknet und mahlt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß als Oberflächenbeschichtung eingesetzten Polymerkomponente erfolgt  
20 nach bekannten Verfahren in organischen Lösungsmitteln, die auch Wasser enthalten können, oder bevorzugt nach bekannten Emulsionspolymerisationsverfahren in wäßrigem Medium unter Verwendung von Tensiden, wie Alkylsulfonaten, und einem Radikalinitiator, wie K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, bei  
25 Temperaturen von 50 bis 90°, bevorzugt bei 75 bis 85°. Zur Molekulargewichtsregelung werden bekannte Verbindungen, wie z.B. Mercaptoethanol, Dodecylmercaptan

- oder Allylalkohol bis zu 4 Gew.-% zugeführt. Bevorzugt wird Dodecylmercaptan in einer Menge von 0,5 - 1 Gew.-% verwendet. Das mittlere Molekulargewicht der resultierenden Polymeren bewegt sich je nach Reglermenge im Bereich von ca. 1000 bis 100 000; bevorzugt werden jedoch Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 5000 bis 30 000 eingesetzt. Der Polymeranteil der Emulsion beträgt 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%.
- 10 Geeignete Monomere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungspolymerisate sind z.B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Ethylen, Propylen, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylacetamid, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, (Meth)acrylsäureester mit 1 - 10 C-Atomen in der Esterkomponente, 2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-propyl(meth)acrylat, Vinylsulfonsäure.

- Besonders geeignete Beschichtungspolymerisate im Sinne der Erfindung sind Terpolymere aus Methacrylsäure, Butylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat.

- Als Bariumsulfatpulver wird ein für Röntgenuntersuchungen geeignetes Handelsprodukt verwendet, das die Bezeichnung "chemisch rein" trägt und durch ein Fällverfahren in einer mittleren Teilchengröße von 0,01 - 10  $\mu$ , bevorzugt 0,1 - 1,5  $\mu$ , gemessen durch Sedimentationsanalyse, erhalten wird.

Die homogene Beschichtung der  $\text{BaSO}_4$ -Partikel erfolgt zunächst durch Dispergieren des  $\text{BaSO}_4$ -Pulvers in Wasser unter schnellem Rühren zu einer Maische, wobei die Primärpartikel in hohem Anteil aus den Agglomerisaten gebildet werden. Der Feststoffgehalt der Maische kann zwischen etwa 10 - 50 Gew.-% eingestellt werden, bevorzugt zwischen 15 und 30 Gew.-%. Unter Rühren wird eine wäßrige Lösung des Polymeren zugetropft. Der pH-Wert der Polymerlösung liegt im Bereich von 6,0 bis 12,0, bevorzugt 7,0 bis 9,0; die Konzentration beträgt 5 bis 20 Gew.-% bevorzugt 8 - 15 Gew.-%.

Anschließend wird filtriert, mit entsalztem Wasser gewaschen und bei 100 ca. 200°C getrocknet und gemahlen.

Es werden Bariumsulfat-Pulver erhalten, die leicht für sich allein oder aber gemeinsam mit weiteren Füllstoffen, wie beispielsweise silanisiertes Siliziumdioxid oder feinteiliges Polymethylmethacrylat, mit Monomeren, wie z.B. Methylmethacrylat, Hexandiolbisacrylat, Methacrylsäureaddukte an Bisphenol A-diglycidether (Bis G MA), zu pastenartigen Mischungen verarbeitet werden können, die nach Aushärtung durch bekannte Initiatorsysteme, ein röntgenopaques mechanisch verbessertes Kunststoffsystem liefern.

Beispiel 1:Herstellung der organischen Beschichtungssubstanzen

1,0 g  $C_{18}$ -Alkylsulfonat wird in 250 ml Wasser zusammen mit 1 g t-Dodecylmercaptan vorgegeben. Unter  $O_2$ -Ausschluß wird bei 70 - 80° eine Mischung aus:

a) 20 g Methacrylsäure, 30 g Butylacrylat und 50 g 2-Hydroxypropylmethacrylat;

b) 40 g Methacrylsäure und 60 g Butylacrylat;

c) 20 g Methacrylsäure und 80 g Butylacrylat;

d) 30 g Methacrylsäure, 50 g Butylacrylat und 20 g Acrylnitril;

e) 20 g Methacrylsäure, 70 g Butylacrylat und 10 g Acrylamid

langsam über einen Zeitraum von 1 - 2 h zugetropft.

Gleichzeitig wird portionsweise eine Lösung aus 0,5 g  $K_2S_2O_8$  in 50 ml Wasser während ca. 2 h zugegeben. Nach beendeter Polymerisation werden Latices mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% erhalten. Durch Zugabe von 5 - 10 %iger Natronlauge resultiert eine klare, viskose Lösung.

Beispiel 2: $BaSO_4$ -Beschichtung

100 g  $BaSO_4$ -Pulver wird in 400 ml Wasser angemaischt. Anschließend werden jeweils 4 g der in Beispiel 1



- hergestellten Latices a) bis e), in wenig verdünnter Natronlauge gelöst ( $\text{pH} \approx 7 - 8$ ) und der  $\text{BaSO}_4$ -Maische unter Rühren langsam zugetropft. Es wird noch ca. 5 Minuten nachgerührt, filtriert, mit 1 Liter Wasser gewaschen und schließlich getrocknet und gemahlen. Im Waschwasser ist kein organischer Kohlenstoff nachweisbar, so daß quantitative Beschichtung von 1 Gew.-% erfolgt ist.

#### Silanisierung von $\text{BaSO}_4$ (Vergleichsversuch)

- 10 In einen 1 l Dreihalskolben mit Flügelrührer, Rückflußkühler und Thermometer werden
- 400 ml Aceton
- 198 g  $\text{BaSO}_4$
- 15 2,0 g Silan A 174 (UCC)  $\mathcal{L}$  -Methacryloxypropyltrimethoxysilan
- 0,5 g Methacrylsäure

- gegeben und 2 h unter Rückfluß gekocht (Badtemp.  $\approx 70^\circ\text{C}$ ). Anschließend wird der Rückflußkühler durch einen Intensivkühler ersetzt und das Aceton abdestilliert und bei  $20^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Der Rückstand wird durch ein  $150 \mu$  Sieb gegeben.

Beispiel 3:Herstellung von härtbaren Pasten

300 g Bariumsulfat, 15 g silanisiertes amorphes Siliziumdioxid mit einer BET-Oberfläche von  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  
 5 60 g Bis G MA, 40 g Triethylenglycoldimethacrylat und 1 g Benzoylperoxid werden in einem Knetter 30 Minuten lang zu einer Paste vermischt, wobei während der letzten 10 Minuten ein Vakuum von 20 Torr angelegt wird.

10 Mechanische Werte der nach den Beispielen 1 - 3 hergestellten Materialien

Die Pasten werden in Form von 4 mm starken Platten bei  $100^\circ\text{C}$  30 Minuten ausgehärtet. Aus diesen Platten wurden Prüfkörper mit den Abmessungen  $50 \times 6 \times 4 \text{ mm}$   
 15 und  $12 \times 6 \times 4 \text{ mm}$  für den Biege- und Druckversuch herausgesägt. Die einzelnen Messungen wurden jeweils an 5 Probekörpern durchgeführt.

Biegeversuch nach DIN 53 452

Probe	Bariumsulfat	Biegefestigkeit in $\text{N/mm}^2$
1	unbehandelt	$48,32 \pm 3.61$
2	silanisiert	$46,54 \pm 2.10$
3	behandelt mit 1a	$58,82 \pm 1.06$

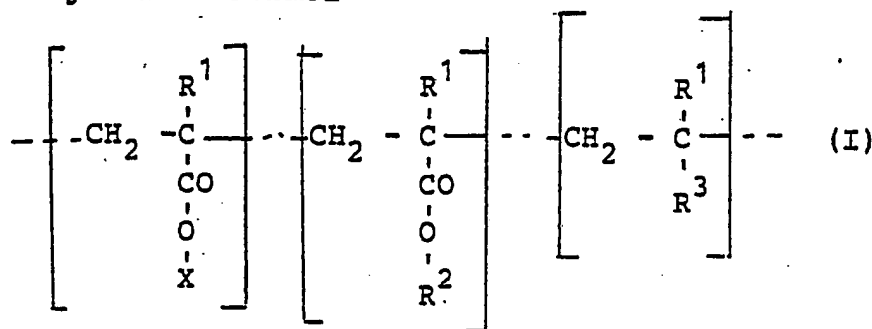
Probe	Bariumsulfat	Biegefestigkeit in N/mm <sup>2</sup>
4	behandelt mit 1b	61,72 $\pm$ 1.85
5	behandelt mit 1c	56,58 $\pm$ 3.64

## Druckversuch nach DIN 53 452

Probe	Stauchspannung bei 1,5 % in Nmm <sup>2</sup>	Druckfestigkeit in N/mm <sup>2</sup>
1	195.09 $\pm$ 7.04	215.57 $\pm$ 12.61
2	164.31 $\pm$ 8.39	192.82 $\pm$ 16.58
3	242.64 $\pm$ 10.37	266.43 $\pm$ 13.35
4	220.84 $\pm$ 7.52	244.90 $\pm$ 8.80
5	224.32 $\pm$ 4.25	252.87 $\pm$ 15.66

Patentansprüche

1. Mit organischen Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Oberfläche des feinpulvrigen  $\text{BaSO}_4$ -Materials in homogener Weise belegt ist mit einem Polymeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}^1$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

$\text{R}^2$  Wasserstoff, Alkyl bzw. Cycloalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}^3$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkyl, Sulfonat, Acetat, Acetamid, Nitril, Carbonamid oder Phenyl und

X Na, K,  $\text{NH}_4$ , Ba oder Wasserstoff bedeuten,

wobei die Säurezahl der Polymeren 60 bis 350 beträgt und

die Menge an Polymeredeckschicht beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das fertigbeschichtete Material.

2. Mit organischen Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezahl der Polymeren im Bereich von 120 bis 260 liegt.
- 5 3. Mit organischen Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\text{BaSO}_4$  eine mittlere Teilchengröße von 0,01 bis 10  $\mu$  aufweist.
- 10 4. Mit Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Partikel im Bereich von 0,1 bis 1,5  $\mu$  liegt.
- 15 5. Mit Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere aus Methacrylsäure, Butylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat zusammengesetzt ist.
6. Mit Polymeren modifizierte  $\text{BaSO}_4$ -Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere als Na-, K-,  $\text{NH}_4$ - oder Ba-Salz vorliegt.
- 20 7. Verfahren zur Polymerbeschichtung von  $\text{BaSO}_4$ -Pulver, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres der Formel (I) in Anspruch 1 in Wasser durch Neutralisieren mit einer Base löst oder in einen stark gequollenen Zustand überführt und  
25 anschließend einer Dispersion aus  $\text{BaSO}_4$ -Pulver

in Wasser unter Rühren zugibt, absaugt, gegebenenfalls wäscht und schließlich trocknet und mahlt.

8. Verwendung von mit organischen Polymeren modifizierten  $\text{BaSO}_4$ -Füllstoffen in Zahnfüllmassen.
- 5 9. Verwendung von mit organischen Polymeren modifizierten  $\text{BaSO}_4$ -Füllstoffen gemäß Anspruch 1 in Knochenzementen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A - 1 592 903 (LAPORTE TITANIUM)  * Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 9; Seite 2, Zeilen 15-18; Seite 3, Zeilen 5-12, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 10; Seite 5, Zeilen 7-13 *  --	1,7	C 09 C 1/02 3/10 A 61 K 6/06 A 61 F 1/00
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 14, 4. Oktober 1976, Seite 321, Nr. 99135n Columbus, Ohio, U.S.A. G.P. PEARSON et al.: "Effect of barium sulfate on strength of bone cement" & LANCET 1976, 2(7978), 207  * Zusammenfassung *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
X	US - A - 4 124 562 (HIROSHI YUI et al.)  * Spalte 12, Zeile 65 - Spalte 13, Zeile 48; Spalte 13, Zeile 64 - Spalte 14, Zeile 2; Spalte 14, Zeilen 17-20 *  --	1,3	C 09 C 1/02 3/10
A	GB - A - 1 278 413 (DENTAL FILLINGS)  ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	20-08-1981	V. BELLINGEN	



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0041614

Nummer der Anmeldung  
EP 81 10 3431

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 1 592 903 (LAPORTE TITANIUM)</u>  * Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 9; Seite 2, Zeilen 15-18; Seite 3, Zeilen 5-12, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 10; Seite 5, Zeilen 7-13 *  --	1,7	C 09 C 1/02 3/10 A 61 K 6/06 A 61 F 1/00
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 85, Nr. 14, 4. Oktober 1976, Seite 321, Nr. 99135n Columbus, Ohio, U.S.A. G.P. PEARSON et al.: "Effect of barium sulfate on strength of bone cement" & LANCET 1976, 2(7978), 207  * Zusammenfassung *  --		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
X	<u>US - A - 4 124 562 (HIROSHI YUI et al.)</u>  * Spalte 12, Zeile 65 - Spalte 13, Zeile 48; Spalte 13, Zeile 64 - Spalte 14, Zeile 2; Spalte 14, Zeilen 17-20 *  --	1,3	C 09 C 1/02 3/10
A	<u>GB - A - 1 278 413 (DENTAL FILLINGS)</u>  ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: nichtschriftliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	20-08-1981	V. BELLINGEN	